

© 1992

ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ТИТАНАТА БАРИЯ

К. Б. Толлыго

Вычисляется поляризуемость кристалла титаната бария с учетом возможности переноса электронной плотности между соседними ионами.

Поляризация кристалла во внешнем поле определяется деформацией электронных оболочек (при высоких частотах), дополняемой смещениями ядер ионов (при низких). Для кристаллов со смешанной ионно-валентной связью существует третий механизм — частичный перенос электронной плотности между соседними ионами против направления поля. Это ведет к увеличению ϵ_* и ϵ_0 .

Для кубического BaTiO_3 дробный характер ионных зарядов легко описать, представляя каждую из $2p$ -функций иона кислорода с помощью линейной комбинации [1, 2]

$$\Phi_\alpha = B [\varphi_\alpha(r) + \delta_\alpha^+ \psi_\alpha^+(r) + \delta_\alpha^- \psi_\alpha^-(r)] \quad (1)$$

чисто ионной функции O^{2-} : $\varphi_\alpha = x_\alpha \varphi(r)$ и двух функций $4s$ -типа ψ_α^+ , ψ_α^- , центрированных на соседних катионах Ti^{4+} , расположенных вдоль оси $\alpha = x, y, z$ на расстояниях $a/2$ в направлении оси (+) и в противоположном направлении (-).

Параметры δ_α^+ , δ_α^- определяются из вариационного принципа — условия минимума гамильтониана Фока \hat{H}_F , усредненного на функции $\Phi_\alpha(r)$ (1), при условии нормировки

$$\frac{1}{B^2} = 1 + |\delta_\alpha^+|^2 + |\delta_\alpha^-|^2 + 2S_\alpha^+ \delta_\alpha^+ + 2S_\alpha^- \delta_\alpha^-, \quad (2)$$

где

$$S_\alpha^\pm = \int \varphi_\alpha(r) \psi_\alpha^\pm(r) dr = \pm S. \quad (3)$$

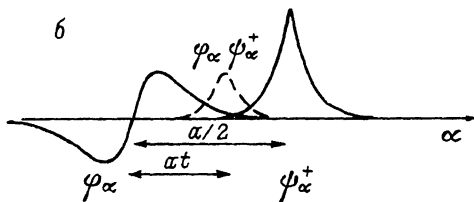
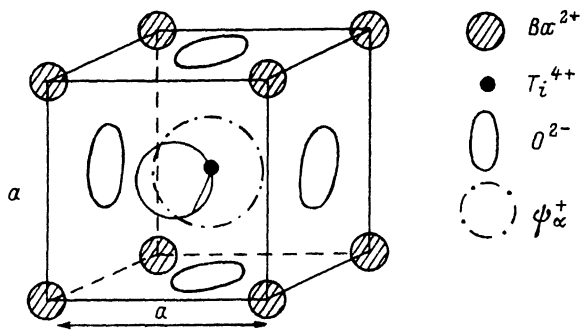
В отсутствие внешнего поля $\delta_\alpha^- = -\delta_\alpha^+ = -\delta$, поскольку Φ_α , как и φ_α , должна изменять знак при общении оси α . При $E \neq 0$

$$\delta_\alpha^+ = \delta - \Delta, \quad \delta_\alpha^- = -\delta - \Delta, \quad (4)$$

где Δ — новый вариационный параметр.

Соответствующий дополнительный дипольный момент, создаваемый электроном в состоянии $\Phi_\alpha(r)$, есть

$$\begin{aligned} \Delta \mathcal{P}_\alpha = & -e \frac{a}{2} (\delta - \Delta)^2 + e \frac{a}{2} (\delta + \Delta)^2 - eaS (\delta - \Delta) t + \\ & + eaS (\delta + \Delta) t = 2ea\Delta (\delta + tS), \end{aligned} \quad (5)$$



Расположение атомов в ячейке BaTiO₃ (а). Схематическое изображение функций φ_α , ψ_α^+ и их произведения $\varphi_\alpha \psi_\alpha^+$ на линии O²⁻—Ti⁴⁺ (б).

где величина at обозначает расстояние точки максимума произведения $\varphi_\alpha \psi_\alpha^+$ от ядра кислорода, $t \approx 1/4$ (см. рисунок).

Пользуясь методикой предыдущей работы [1], средний гамильтониан получим как

$$\bar{H}_F = B^2 [C + D(|\delta_\alpha^+|^2 + |\delta_\alpha^-|^2) + 2\mathcal{E}(S_\alpha^+ \delta_\alpha^+ + S_\alpha^- \delta_\alpha^-)] - E\Delta\mathcal{P}_\alpha. \quad (6)$$

Величины C , D , \mathcal{E} выражаются через энергию сродства к электрону иона O⁻: $J = -8.85$ эВ, четвертый потенциал иона Ti $V_{IV} = 43.3$ эВ и энергии Маделунга $V_M(s)$ для электрона, локализованного на ионе O²⁻: $V_M(3)$, на ионе Ti⁴⁺: $V_M(2)$ и в точке максимума произведения $\varphi_\alpha \psi_\alpha^+$ at : $V_M(t)$, а также от псевдопотенциала отталкивания электрона в состоянии ψ_α^\pm от шести ближайших ионов O²⁻: \hat{V}_{MM} , а именно:

$$\begin{aligned} C &= -J + V_M(3) + \Delta V_M(3), \\ D &= -V_{IV} + V_M(2) + \Delta V_M(2) + 6 \langle \psi_\alpha^+ | \hat{V}_{MM} | \psi_\alpha^+ \rangle, \\ \mathcal{E} &= -V_{IV} + V_M(t) - \frac{re^2}{a} z + \langle \varphi_\alpha | \hat{V}_{MM} | \varphi_\alpha \rangle, \end{aligned} \quad (7)$$

поправки $\Delta V_M(3)$ и $\Delta V_M(2)$, равные $(-2e^2/a)(\epsilon_3 + 2)$ и $(2e^2/a)(\epsilon_3 + 1)$, возникают вследствие отличия «мгновенно наблюдаемых» зарядов ионов O и Ti от их средних значений.

В результате варьирования \bar{H}_F по Δ имеем

$$\Delta = \frac{ea}{2} (\delta + tS) E: [D - C + 4S\delta(D - \mathcal{E})]. \quad (8)$$

Подставляя это в $\Delta\mathcal{P}_\alpha$ (5), находим дополнительную поляризуемость на ячейку, равную

$$\Delta\alpha = \frac{2\Delta\mathcal{P}_\alpha}{E} = \frac{2e^2 a^2 (\delta + tS)^2}{D - C + 4S\delta (D - \mathcal{E})}. \quad (9)$$

Поляризуемость иона $O^{2-} \alpha_3^0$, согласно табличным данным [3], составляет около $3 \cdot 10^{-24}$ см³. Если считать, что она обусловлена в основном шестью $2p$ -электронами, то каждый электрон вносит в вклад $0.5 \cdot 10^{-24}$. Вследствие уменьшения заряда кислородного иона от -2 до -1.765 , как это было получено в [1], можно считать, что α_3^0 уменьшается на $\Delta\alpha_3 = 0.5 \cdot 0.235 \approx 0.1175 \cdot 10^{-24}$. С другой стороны, ион Ti^{4+} получает от шести соседей электронный заряд, равный приблизительно 0.7065 . Электрон в состоянии ψ_α^\pm будет обладать поляризуемостью около

$$\Delta\alpha_2 = \frac{2e^2 \langle 0|r^2|0 \rangle}{3V_{III}}. \quad (10)$$

Умножая эту величину на 0.7065 и беря ψ_α^\pm , как и в [1], в виде $r^3 e^{-\beta r}$ при $\beta \approx 1.525$ ат. ед., находим

$$\langle 0|r^2|0 \rangle = 90/(2\beta)^2 \approx 9.0705 \text{ ат. ед.},$$

что дает увеличение поляризуемости титана α_2 на $\Delta\alpha_2 \approx 0.578 \cdot 10^{-24}$ см³. А добавляя еще поляризуемости ионов $Ba^{2+} \alpha_1$ и $Ti^{4+} \alpha_2$, равных, по [3], 2.08 и $0.2 \cdot 10^{-24}$ см соответственно, получим полную поляризуемость ячейки $BaTiO_3$, равную

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \Delta\alpha_2 + 3\alpha_3^0 - 3\Delta\alpha_3 + \Delta\alpha \approx 12.213 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3. \quad (11)$$

Для строго полярного соединения мы получили бы $\alpha^0 = 11.28 \cdot 10^{-24}$ см³. Мы не можем, к сожалению, связать эту величину с высокочастотной диэлектрической проницаемостью ϵ_∞ с помощью простой формулы Клаузиуса-Мосотти

$$\alpha = \frac{3}{4\pi} a^3 (\epsilon_\infty - 1)/(\epsilon_\infty + 2),$$

Коэффициенты внутреннего поля $\varphi_{ss'}^{xx}$ и $\varphi_{ss'}^{yy}$, рассчитанные нами по формулам Эвальда. Недиagonальные величины стремятся к нулю при $K \rightarrow 0$. Диagonальные же симметричны относительно перестановки значков ss' . В последней строке даны A_s^{-1}

	s'	s				
		1	2	3	4	5
$\varphi_{ss'}^{xx}$	1	$4\pi/3$	$4\pi/3$	-4.4789	8.5227	8.5227
	2	$4\pi/3$	$4\pi/3$	34.2708	-10.8522	-10.8522
	3	-4.4789	34.2708	$4\pi/3$	8.5222	8.5227
	4	8.5227	-10.8522	8.5227	$4\pi/3$	-4.4789
	5	8.5227	-10.8522	8.5227	-4.4789	$4\pi/3$
$\varphi_{ss'}^{yy}$	1	$4\pi/3$	$4\pi/3$	8.5227	-4.4789	8.5227
	2	$4\pi/3$	$4\pi/3$	-10.8522	34.2708	-10.8522
	3	8.5227	-10.8522	$4\pi/3$	8.5227	-4.4789
	4	-4.4789	34.2708	8.5221	$4\pi/3$	8.5227
	5	8.5227	-10.8522	-4.4789	8.5227	$4\pi/3$
	A_s^{-1}	30.082	80.425	17.426	21.707	21.707

так как внутреннее поле оказывается по различным узлам ячейки различным и не совпадает с известной величиной $(4\pi/3) \mathcal{P}/a^3$, где \mathcal{P} — полный момент ячейки.

В согласии с общей теорией решетки, построенной из поляризуемых ионов, мы можем ввести амплитуды дипольных моментов оболочек всех пяти ионов ячейки \mathcal{P}_s и записать напряженность электрического поля на s -м узле l -й ячейки как

$$E_\alpha(r'_s) = e^{iK r'_s - i\omega t} \frac{1}{a^3} \sum_{s'\beta} \varphi_{ss'}^{\alpha\beta} \mathcal{P}_{s'\beta}. \quad (12)$$

В это выражение не входит макроскопическая напряженность поля, равная

$$\bar{E}_\alpha = - \frac{4\pi (\mathcal{P}K) K_\alpha - \frac{\omega^2}{c^2} \mathcal{P}_\alpha}{K^2 (\omega^2/c^2)}. \quad (13)$$

Здесь предполагается, что каждый момент имеет фазовый множитель $e^{iK r'_s - i\omega t}$.

В пределе $K \rightarrow 0$ коэффициенты $\varphi_{ss'}^{\alpha\beta}$ стремятся к постоянным значениям. Они даны в таблице.

Для поля \bar{E} , направленного по оси α , суммарные (т. е. измененные согласно предыдущему рассуждению) поляризуемости ионов $\text{Ba}^- - \alpha_1$, $\text{Ti} - \alpha_2 + \Delta\alpha_2$, $\text{O} - \alpha_3^0 - \Delta\alpha_3 + \Delta\alpha$, $\text{O} - \alpha_4 = \alpha_5 = \alpha_3^0 - \Delta\alpha_3$ обозначим как $a^3 A_1$, $a^3 A_2$, $a^3 A_3$, $a^3 A_4$ и $a^3 A_5$. (При данном направлении поля добавка $\Delta\alpha$ будет относиться только к иону O $s=3$, в то время как уменьшения $\Delta\alpha_3$ будут относиться и к ионам $s=4, 5$). Тогда для амплитуд \mathcal{P}_s получим следующие уравнения:

$$\frac{1}{A_s} \mathcal{P}_{sa} - \sum_{s'\beta} \varphi_{ss'}^{\alpha\beta} \mathcal{P}_{s'\beta} = a^3 \bar{E}_\alpha. \quad (14)$$

Величины A_s^{-1} даны в последней строке таблицы.

Решение системы (14) имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{P}_1}{a^3 E} &= -0.090, & \frac{\mathcal{P}_2}{a^3 E} &= 0.1609, & \frac{\mathcal{P}_3}{a^3 E} &= 0.349, \\ \mathcal{P}_4 &= \mathcal{P}_5 = -0.0269 a^3 \bar{E}. \end{aligned} \quad (15)$$

По этим значениям находим амплитуду полного момента \mathcal{P} и величину

$$\epsilon_\infty = 1 + 4\pi \frac{\mathcal{P}}{a^3 E} \approx 5.6, \quad \text{где } \mathcal{P} = \sum_{s=1}^5 \mathcal{P}_s. \quad (16)$$

Сравнение теории с опытом затрудняет то обстоятельство, что исходное значение поляризуемости кислородного иона (принятого нами равным $\alpha_3^0 = 3 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$) является на самом деле «вещью в себе», так как изолированные ионы O^{2-} не существуют.

В отличие от этого поляризуемости катионов (в данном случае Ba^{2+} и Ti^{4+}) могут сравнительно надежно считаться известными. Тогда из значений ϵ_∞ для бинарных кубических кристаллов с участием кислорода можно было бы легко получить и значения поляризуемостей O^{2-} в кристалле. Они дают значительный разброс, что и понятно, так как в разных кристаллах средние значения заряда кислородного иона различны, а с ними и величины $\Delta\alpha_3$. Различны и значения добавочной поляризуемости $\Delta\alpha$ вида (8).

Возникает искушение вообще отказаться от определения величины α_3^0 и придавать реальный смысл только сумме $\alpha_3^0 - \Delta\alpha_3 + \Delta\alpha$. Однако это было бы неразумным. В реальном оксиде плотность заряда, обусловленная валентными электронами, имеет выраженные максимумы в окрестностях ядер кислорода. Искажение этих пиков плотности при наложении внешнего поля и дает величины $\alpha_3^0 - \Delta\alpha_3$, а эффект перераспределения заряда между этими пиками и пиками в окрестностях ядер катионов обуславливает величины $\Delta\alpha$. Величины $\alpha_3^0 - \Delta\alpha_3$ и $\Delta\alpha$ для разных оксидов будут различными, но будут иметь вполне определенные значения. В каждом конкретном случае они могут быть оценены аналогично тому, как это сделано здесь для BaTiO_3 .

Список литературы

- [1] Толпыго К. Б. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 8. С. 2205—2211.
- [2] Толпыго К. Б. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 10. С. 2906—2912.
- [3] Landolt—Börstein. Zahlenwerte und Functionen V. I. Atom und Moleculurphysik. 1 Teil Atome und Ionen. Berl. Cöttingen—Heidelberg, Springer Verlag, 1950.

Донецкий физико-технический институт
АН Украины

Поступило в Редакцию
27 июня 1991 г.
